

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 321 301

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 76 24850

(54) Concentrés d'agents fonctionnels stables au stockage.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). A 61 L 13/00; C 09 K 3/00//C 01 B 15/02;
C 07 C 179/10; D 06 L 3/02.

(22) Date de dépôt 16 août 1976, à 10 h 57 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demandes de brevets déposées en République Fédérale d'Allemagne le
16 août 1975, n. P 25 36 617.0 et le 12 avril 1976, n. P 26 16 049.6 au nom de la
demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 11 du 18-3-1977.

(71) Déposant : HENKEL & CIE G.M.B.H., résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : M. Lordonnois, B.P. n. 4, 91230 Montgeron.

L'invention concerne des concentrés stables au stockage, servant à préparer et à compléter des agents fonctionnels à base d'acide peracétique ou perpropionique ainsi que d'eau oxygénée.

Il est connu que les solutions d'acides peracétique et perpropionique constituent des agents fonctionnels pouvant servir à différents usages. Ils conviennent, par exemple, à l'oxydation de matières organiques en général ainsi qu'au traitement, entre autres, des cheveux, de la paille et des textiles. Mais, en particulier, on peut les utiliser comme agents microbicides et virulicides. On utilise de préférence l'acide peracétique.

Toutefois, les peracides purs ne posent pas seulement des problèmes quant à leur fabrication, mais ils sont en outre difficiles à manipuler à cause du risque d'incendie et d'explosion. C'est pourquoi, en pratique, on n'utilise pas les acides sous forme pure mais en mélanges contenant, par exemple, 35 à 45% d'acide peracétique et 40 à 55 % d'acide acétique. La proportion d'eau est généralement inférieure à 15 %. L'inconvénient de ces concentrés réside dans le fait que, par suite de leur odeur piquante et de leur action corrosive, l'utilisateur, qui doit tout d'abord diluer les concentrés, ne peut les manipuler qu'avec des précautions sévères. Si, par contre, on prépare des concentrés avec, par exemple, 5 à 25 % en poids d'acide peracétique seul, le reste étant formé d'eau, lesdits concentrés ne sont pas stables au stockage.

On a trouvé que l'on peut éviter les inconvénients ci-dessus et obtenir des concentrés d'efficacité accrue à base d'acides monopercarboxyliques aliphatiques, pour la préparation d'agents microbicides, lorsqu'ils sont caractérisés par une teneur de 0,5 à 20 % en poids en peracide contenant 2 ou 3 atomes de carbone et/ou en acide monocarboxylique aliphatique correspondant à une teneur de 25 à 40 % en poids en H_2O_2 .

De préférence, les concentrés stables au stockage et contenant du H_2O_2 se caractérisent par une teneur de 5 à 10 % en poids en acide peracétique et/ou en acide acétique ainsi que par un excès molaire de H_2O_2 d'au moins 2:1, de préférence compris entre 3:1 et 50:1, relativement au peracide, ce dernier étant calculé en acide monocarboxylique. On effectue la préparation de façon simple, en mélangeant une solution de H_2O_2 , de préférence d'une concentration d'environ 33 % en poids, à de l'acide peracétique et, éventuellement, à de l'acide acétique. On peut aussi préparer avantageusement les mélanges en ajoutant simplement la quantité appropriée d'acide acétique à la solution concentrée de H_2O_2 . Etant donné que, le plus souvent, les produits ne sont pas conduits directement à l'utilisation mais d'abord stockés, il s'établit une teneur correspondante en acide peracétique. La formation d'acide peracétique peut être accélérée catalytiquement, si on le désire, par une petite quantité d'acide minéral (0,1 à 1 %). Toutefois, en général, cette addition n'est pas nécessaire pour

les raisons mentionnées ci-dessus.

Les concentrés de ce genre, préparés par exemple à partir de 30 % de H_2O_2 , 5 % d'acide acétique et 65 % d'eau, n'ont plus d'odeur gênante et sont faciles à manipuler, c'est-à-dire que l'on peut facilement les diluer aux concentrations d'application usuelles dans la technologie des denrées alimentaires et dans le domaine médical, soit 0,1 à 1 %, sans être obligé de prendre des précautions appréciables.

Etant donné les multiples applications des agents fonctionnels ci-dessus, par exemple pour l'oxydation de matière organique en général ou pour le traitement des cheveux, de la paille et des textiles, et aussi comme microbicides et virulicides, il est avantageux, dans bien des cas, de les utiliser en ajoutant un mouillant afin d'améliorer encore les propriétés désirées.

On a trouvé que l'on obtient des concentrés du genre ci-dessus stables au stockage lorsqu'on ajoute en outre des mouillants anioniques, sous forme d'alkylbenzènesulfonate, d'alkylsulfate et/ou d'alcanesulfonate, à raison de 0,05 à 5 % en poids.

Les alkylbenzènesulfonates à envisager sont ceux qui contiennent un radical alkyle de 6 à 18 atomes de carbone, de préférence de 9 à 15 atomes de carbone. Au lieu des alkylbenzènesulfonates, on peut aussi envisager des alkylsulfates ou alcanesulfonates dont le radical alkyle contient 12 à 18 atomes de carbone. Si on le désire, on peut aussi utiliser naturellement des mélanges des mouillants anioniques mentionnés.

Il est apparu que les additifs mentionnés restent stables dans les concentrés même sur un temps prolongé et qu'ainsi, la teneur en acide peracétique du concentré reste aussi constante. Si, par contre, on utilise comme mouillants des savons ou les mouillants non ioniques usuels, on n'atteint pas une stabilité suffisante.

Les nouveaux concentrés stables au stockage des agents fonctionnels décrits peuvent servir à toutes les applications dans lesquelles il s'agit d'obtenir un effet oxydant et dans lesquelles l'utilisation du peracide pur connu est difficile ou bien est exclue à cause de ses inconvénients. Un autre avantage de ces agents est qu'ils conviennent à la désinfection permanente, pour empêcher une multiplication secondaire de germes sur les machines après le nettoyage, en particulier dans l'industrie alimentaire. D'ailleurs, grâce à leur teneur en H_2O_2 , ils ont une action prolongée contre la plupart des microorganismes.

Le pH de la solution d'utilisation est encore faiblement acide et les résidus d'acide acétique après la désinfection sont extrêmement faibles de sorte que les agents conviennent aussi à une désinfection dans laquelle un rinçage n'est plus nécessaire.

Exemple 1

Pour préparer un concentré destiné à la fabrication d'agents microbicides, on mélange :

5 % en poids d'acide acétique

30 % en poids de H_2O_2

65 % en poids d'eau.

On laisse reposer le concentré et on prélève un échantillon à des intervalles fixés pour déterminer la teneur en H_2O_2 et en acide peracétique. Les résultats sont reproduits au Tableau I ci-après. Aux fins de comparaison, on prépare un autre concentré contenant, en poids, 8 % d'acide peracétique, 8,5 % d'acide acétique, 1 % de H_2O_2 et 82,5 % d'eau. On prélève des échantillons du mélange au bout de laps de temps fixés à l'avance et on détermine la teneur en acide peracétique. Les résultats sont reproduits au Tableau II. On voit nettement que les agents ne sont pas stables.

Tableau I

Temps	H_2O_2 %	Acide peracétique, %
1 semaine	28,5	3,3
1 mois	28,3	3,5
3 mois	28,3	3,5
6 mois	28,2	3,5

Tableau II

Temps	Acide peracétique % en poids
1 heure	7,6
10 heures	6,1
2 jours	3,0
14 jours	1,2
1 mois	0,6

Exemple 2

On prépare des concentrés de la composition indiquée ci-après (produits A à C), à partir de H_2O_2 , d'acide acétique et d'eau. On laisse reposer ces concentrés un certain temps, puis on les dilue pour former une solution à 0,05 % ou à 0,2 %. Ensuite, en utilisant l'essai de suspension selon les directives de la Deutsche Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM), on détermine les temps de destruction en minutes qui sont indiqués au Tableau III

ci-après.

On répète les expériences après avoir stocké le concentré un temps prolongé.

5		Produits % en poids		
		A	B	C
	H ₂ O ₂	23,1	23,1	23,1
	Acide acétique	20	10	5
	H ₂ O	56,9	66,9	71,9

Tableau III

10	Produit	Staph. aureus						E. coli					
		A		B		C		A		B		C	
	Concentration %	0,05	0,2	0,05	0,2	0,05	0,2	0,05	0,2	0,05	0,2	0,05	0,2
	Jours	Temps de destruction, minutes						Temps de destruction, minutes					
15	10	5	1	5	2,5	10	5	5	1	30	2,5	40	2,5
	60	5	1	5	2,5	10	5	5	1	30	2,5	40	2,5
	90	5	1	5	2,5	10	5	5	1	30	2,5	40	2,5

Exemple 3

En appliquant l'essai de suspension selon les directives de la DGM, on détermine les temps de destruction du Staphylococcus aureus à l'aide de mélanges de H₂O₂ et de petites quantités d'acides acétique ou propionique. Les résultats sont indiqués au Tableau IV ci-après.

Tableau IV

25	ppm H ₂ O ₂	1165	1165	1165
	ppm acide acétique		50	
	ppm acide propionique			50
	temps de destruction, minutes	20	5	5

Exempl 4

On prépare un concentré en mélangeant :

5 % en poids d'acide acétique

27,6 % en poids de H_2O_2

1 % en poids d'alcanesulfonate (C_{12} à C_{18})

66,4 % en poids d'eau.

On laisse reposer le concentré et on prélève un échantillon à des intervalles fixés pour déterminer la teneur en H_2O_2 et en acide peracétique. Les résultats sont reproduits au Tableau V ci-après.

Tableau V

Stabilité des mélanges additionnés d'un alcanesulfonate			
20°C	Temps		
		H_2O_2 , %	Acide peracétique, %
	initialement	26,2	2,3
	1 mois	26,1	2,3
	3 mois	25,1	2,3
	6 mois	25,0	2,3

On obtient pratiquement les mêmes résultats si les concentrés contiennent 1 % d'alkylsulfate (radical alkyle en C_{12} à C_{18}) au lieu de 1 % d'alcanesulfonate.

Exemple 5

Pour vérifier l'action fongicide et sporicide, on prépare des concentrés ayant différentes teneurs en mouillant, en mélangeant :

5 % en poids d'acide acétique

27,6 % en poids de H_2O_2

1 % ou 1,5 % en poids de dodécylbenzènesulfonate,

ainsi que 65,9 % ou 66,4 % en poids d'eau.

On laisse reposer les concentrés un certain temps et on les dilue à une concentration respective de 1 % et de 2 %. On détermine l'action fongicide et sporicide par l'essai de suspension selon les directives de la DGM à 20°C.

Les résultats (temps de destruction en minutes) sont reproduits au Tableau VI ci-après.

Tableau VI

Action fongicide et sporicide d'un concentré ayant différentes teneurs en mouillant (temps de destruction en minutes) -				
Concentré + % d'alkylbenzène sulfonate (à 50%)	Concentré, %, dans la solution d'application	1	2	3
5 sans mouillant	1,0 2,0	> 60 > 60	40 20	5 2,5
10 2,0	1,0 2,0	40 20	5 2,5	1 1
3,0	1,0 2,0	40 20	5 1	1 1

1 = Aspergillus

2 = Pen. camerunense

3 = Candida albicans

REVENDICATIONS

1.- Concentrés, stables au stockage, servant à préparer et à compléter des agents fonctionnels à base d'acides monopercarboxyliques aliphatiques, caractérisés par le fait qu'ils contiennent, en poids, 0,5 à 20 % de peracide contenant 2 ou 3 atomes de carbone et/ou d'acide monocarboxylique aliphatique correspondant, 25 à 40 % de H_2O_2 , le reste étant formé d'eau.

2.- Concentrés selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils contiennent, en poids, 5 à 10 % d'acide peracétique et/ou d'acide acétique ainsi qu'un excès molaire de H_2O_2 en un rapport d'au moins 2:1, de préférence compris entre 3:1 et 50:1.

3.- Concentrés selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés par le fait qu'ils contiennent, en outre, 0,05 à 5 % en poids de mouillant anionique sous forme d'alkylbenzènesulfonate, d'alkylsulfate et/ou d'alcanesulfonate.